

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 表 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2001-513847
(P2001-513847A)

(43)公表日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl.⁷

C 23 C 18/08

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 23 C 18/08

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-537765
 (86) (22)出願日 平成10年2月24日(1998.2.24)
 (85)翻訳文提出日 平成11年8月27日(1999.8.27)
 (86)国際出願番号 PCT/US98/03551
 (87)国際公開番号 WO98/38350
 (87)国際公開日 平成10年9月3日(1998.9.3)
 (31)優先権主張番号 08/808, 376
 (32)優先日 平成9年2月28日(1997.2.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 ザ ウィタカー コーポレーション
 アメリカ合衆国 デラウェア州 19808
 ウィルミントン ニューリンデンヒル ロ
 ード 4550 スイート 450
 (72)発明者 シャーマ、サニティ ケー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州
 94306 バロアルト アルマ ストリート
 2659
 (74)代理人 タイコエレクトロニクスアンプ株式会社

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金の直接被着

(57)【要約】

サブストレート上に金層を形成するプロセスであって、
 次の工程より成る。金前駆物質の溶液を用意する。ここ
 で、金前駆物質は、 $Au(OH)_p(OOCR^1)_q(OOCR^2)_r$ 、よりな
 り、 R^1 は、水素、アルキル、アルケニル及びアルキニル
 のグループより選択され、 R^2 は、水素、2~10炭素原
 子のアルキル、アルケニル又はアルキニルのグループか
 ら選択され且つ $p + q + r = 3$ である。金前駆物質をサ
 ブストレート表面に付着する。この金前駆物質を加熱し
 て金前駆物質を分解する。

【特許請求の範囲】

1. サブストレート上に金層を形成するプロセスにおいて、
 Au(OH)_p , $(\text{OOCR})^1_q$, $(\text{OOCR})^2_r$ の金前駆物質の溶液を用意すること、ここで、 R^1 は、水素、アルキル、アルケニル及びアルキニルのグループから選択され、 R^2 は、水素、2乃至10炭素原子のアルキル、アルケニル又はアルキニルのグループより選択され、 $p + q + r = 3$ であり、
 前記サブストレート表面に金前駆物質の溶液を付着させること、及び
 前記金前駆物質を加熱して前記金前駆物質を分解することより成ることを特徴とするプロセス。
2. 前記 R^1 はメチルであり、前記 R^2 は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
3. 前記金前駆物質は約80°Cに加熱されることを特徴とする請求の範囲第2項記載のプロセス。
4. 前記金前駆物質はホットエアガンにより加熱されることを特徴とする請求の範囲第3項記載のプロセス。
5. 前記金前駆物質はホットエアガンにより加熱されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
6. 前記金前駆物質はレーザーにより加熱されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
7. 前記 R^1 は前記 R^2 と等しくないことを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
8. 前記サブストレートの組成物は金属、プラスチック、ガラス、紙、シリコンウエハ、グラファイト及びセルローズ材料のグループから選択されることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
9. 前記サブストレートに付着される前に前記金前駆物質の溶液に界面活性剤が加えられることを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。
10. 前記 R^1 は少なくとも2個の炭素原子を有し且つ前記 R^1 は前記 R^2 と等しいことを特徴とする請求の範囲第1項記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

金の直接被着

本発明はサブストレート上に金の層を直接被着（デポジット）するプロセスに関する。

金化合物（コンパウンド）はマイクロ（超小型）エレクトロニクス回路に導電性金線を被着したりプリンティング（印刷）する為に使用されている。例えば、米国特許第4,933,204号には、サブストレート上に金を被着する方法を示す。金(III)水酸化物を酢酸中で溶解して酢酸金(III)を形成する。次に、シリコン等の適当なサブストレート上に酢酸金(III)フィルムをキャストすることに金加工物（フィーチャ）を形成し、その後上述したフィルム上に導電線（ライン）を形成したい位置にレーザービームを照射する。このレーザーは、選択された位置を約175°C以上に加熱するのに十分な電力及び速度で操作する。酢酸金(III)はレーザーの熱により分解されて、サブストレートの表面に金層を残し且つ酢酸を残す。

この方法の限界は、サブストレートを175°Cに加熱する必要があるということである。更に、このシステムのフレキシビリティは、サブストレートへの応用の為に異なる溶媒で酢酸金(III)が溶解することにより制限される。

米国特許第5,021,398号には、ストロンチウム2-アリルヘキサノエート及びバリウム2-アリルヘキサノエートの如きいくつかの金属カルボキシレートの合成を示す。これらジメチクリート合成物は極性（ポーラー）有機溶剤に環境状態下で溶解する。更に、2以上の酢酸が異なる鎖長である金属カルボキシレート、即ち非対称金属カルボキシレートは、対称金属カルボキシレートよりも有機溶媒に遙かに溶け易い。

従って、ここで必要なのは遙かに低温で分解して金フィルムを形成する金錯体（コンプレックス）である。更に、必要なのは、金層の被着に好適な溶媒中の溶解性が増加する前駆物質（プレカーサ）である。

本発明の1つは、次の工程から成り、サブストレート上に金属を形成するプロセス（製法）に関する。

金前駆物質の溶液を用意する。この金前駆動体は $\text{Au(OH)}(\text{OOCR}^1)(\text{OOCR}^2)$ よ

り成り、R¹は、水素、アルキル、アルケニル及びアルキニルの群より選択され、R²は、水素、炭素原子2乃至10のアルキル、アルケニル及びアルキニルの群より選択される。

金前駆物質をサブストレートの表面に付着させる。

金前駆物質を加熱して金前駆物質を分解する。

本発明の1つの目的は、非真空技法による金フィルムの被着を行うことである。

本発明の他の目的はサブストレート上に金フィルムを被着する穏やかな（マイルド）方法を提供することである。

本発明の更に他の目的は、前駆物質を分解する主生成物として水及び二酸化炭素等の環境に優しい派生物のみを開放する環境に優しい製法を提供することである。

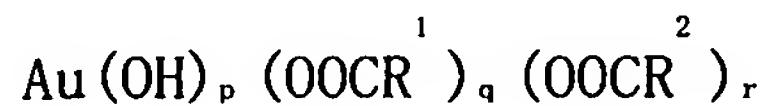
ここで使用される用語の定義は、次のとおりである。

「アルキル」とは、特に規定しない限り1乃至10の炭素原子を有するアルキル基である。

「アルケニル」とは、1乃至10の炭素原子及び少なくとも1個のダブルボンド不飽和が可能である有機基である。

「アルキニル」とは、1乃至10の炭素原子と少なくとも1個のトリプルボンドを有する有機基である。

金(III)カルボキシレート、特に混合された金(III)カルボキシレートは、極めてマイルドな条件下での金フィルムの形成に使用可能であることが判明した。溶液のフィルムをキャストすることにより、金(III)カルボキシレートのフィルムが得られる。フィルムが形成される金フィルム前駆物質は次の式で表される。



ここで、p, q及びrは実数又は小数であって、p + q + r = 3である。

金前駆物質は、典型的には当業者が周知の方法で金(III)水酸化物から形成される。金属カルボキシレートを形成する例は、米国特許第5,021,398号に開示されている。金前駆物質は酢酸エチル、DMSO等の有極溶媒に容易に溶ける。金前駆物質は斯る溶媒内でサブストレート表面に直接金フィルムを形成するのに適用で

きる。

金前駆物質は溶液内で形成されサブストレートに付着される。従って、置換基の正確な比率は決定できない。この合成物は、置換基の比率を決定することなく且つアイソレートすることなく直接使用可能である。溶液中に存在する金の量が既知であることが重要である。

金が被着されるサブストレートは、典型的には電気めっきされた金属材料であってもよい。また、この前駆物質は電気めっきできないいくつかの他のタイプの材料上にも使用できる。これら他のサブストレートは、プラスチック、セラミック、ガラス、シリコンウェハ、セルローズ、グラファイト及び紙サブストレートを含む。この製法が使用できる特定用途は、電気コンタクト、マルチチップモジュールプリント配線板及びPCMCIAカードに金属を被着することである。この製法は、電気めっきの代換のみならず真空蒸着技法の代用とすることができます。

金フィルム前駆物質は、種々の異なる技法を用いてサブストレートに適用可能である。特定技法の選定は、最終用途及び製造モードに依存する。この前駆物質の付着には、次の技法のいずれか1つ又は組み合わせにより行うことができる。即ち、インクジェット印刷、スクリーン印刷、スプレーコーティング、スピンドルコーティング、パドルコーティング、浸漬コーティング、刷毛コーティング及びその他のコーティング技法である。

この前駆物質の付着前にサブストレートの表面処理は特に必要でないが、表面から最初に粗粒子、ほこり、グリースその他の汚れを前駆物質溶液の付着前に除去すると一層良好に金フィルムをサブストレートに接着可能である。

溶液のフィルム形成特性を改善する為に、少量の非イオン界面活性剤を金前駆物質の溶液に加えてよい。例えば、TRITON X 100 (Fluka Chemie AG社から市販中) を前駆物質の溶液に加えることが可能である。極少量の界面活性剤を溶液に加える。例えば、重量比0.1%未満の界面活性剤を金前駆物質の溶液に加える。この製法に使用可能な多くの他の市販中の界面活性剤がある。金前駆物質の熱分解中に、界面活性剤は分解する。これに代わって、サブストレートの表面を熱分解の後に有機溶液で洗浄し残留有機物又は界面活性剤を除去してもよい。

更に、金前駆物質でコーティングされるサブストレートの表面を先ず非イオン界面活性剤で処理して金属のサブストレートへの接着性を改善してもよい。これ

に代わって、金前駆物質の溶液でコーティングされるサブストレートの表面を、ギ酸又はビタミンCの如き還元剤で前処理してもよい。

この前駆物質の溶液は約80°C以上、場合によっては約100°C以上に加熱して金フィルムに変えてよい。これを達成するには、溶液を空气中でホットエアガン、レーザー又は加熱ランプにさらす。金前駆物質を分解するのに必要な温度は個々の前駆物質に依存する。例えば、アセテートイソブチラド金(III)水酸化物は、80°Cでゆっくりと分解して金層を形成するが、100°Cでは分解速度は極めて早くなる。他の金カルボキシレートは金の置換基に依存して、これより高又は低温で分解する。例えば、 $\text{Au(OH)}_n(\text{OOCH}_3)_q(\text{OOCCH}(\text{CH}_3)_2)_r(\text{H}_2\text{O})_s(\text{CH}_3\text{COOH})_t((\text{CH}_3)_2\text{CH(COOH)})_u$ の熱解析を行うと、この合成物は約75°Cで大部分が分解し、且つ約100°Cで第2の分解ピークを有することを示す。

特定の金前駆物質の選択は、金層が被着されるサブストレートと特定分解温度におけるこのサブストレートの状態に依存する。アセテートイソブチレート金(II)水酸化物は、紙やプラスチックの如き敏感なサブストレートへの金属の被着に特に好適である。他のサブストレートもより高温に耐えるので、レーザーを金前駆物質の分解に使用できる。金前駆物質の分解に必要な時間は、金前駆物質及びレーザーのパワーに依存する。

ここで説明した製造工程は、サブストレートの特定領域に金層を被着する為めにも使用可能である。これを達成する為に、サブストレート表面を金前駆物質でコーティングされる。次に、レーザーをサブストレートの特定部分に照射し、サブストレートの上述した特定部分のみにおける金前駆物質を分解する。これら特定領域の金前駆物質の分解が完了すると、サブストレートの表面を洗浄して未反応金前駆物質を除去して、レーザーに露出させた上述の領域のみに金層を残す。

金の第1層がサブストレートの表面に形成された後、同じ工程を反復することにより、表面に後続の金層を被着することも可能である。更に、サブストレートに金前駆物質の厚いコーティングを被着させ、サブストレート上に单一工程でよ

り厚い金層を被着することも可能である。

金カルボキシレートを生成し且つフィルムから金を被着する為に使用される方法のいくつかの例を以下に説明する。

例 1

金(III)水酸化物の用意

無水塩化金(III)を130~140°Cの塩素ガスのゆるやかな流れの中でHAuCl₄を塩素処理して用意する。また、このHAuCl₄は金と王水とにより用意することもできる。2.0グラムのAuCl₃と50mlの非イオン水で溶解し、黃金色の溶液を得る。攪拌されたこの溶液に、少量の塩基性マグネシウムカーボネートを最早泡立ちが生じなくなるまで加える。これで約4.25グラムの塩基性マグネシウムカーボネートを消費する。この溶液を室温で10時間攪拌する。この溶液をろ過し、残留物を0.1NのH₂SO₄で未反応のカーボネートが残らないようになるまで反復して洗浄する。次に残留物を水洗いし、残留する酸を除去する。次に、残留物をフリーザ内に保管する。

例 2

アセテートイソブチレート金(III)水酸化物の用意

上述により得た5.0グラムの水和金(III)水酸化物に15mlの酢酸と3mlのイソブチル酸の混合物を滴下する。反応性混合体を50~55°Cで3~4時間加熱して金(II)水酸化物の分解を略完了させる。この溶液はまだ茶色く濁っているかもしれない。それをマイクロフィルタ(0.2μm)でろ過して、明るい黃金色の前駆物質の溶液を得る。この溶液を約5mlに濃縮し且つ暗い茶色乃至黃金色の溶液を得て、これは金属金フィルムの製造に使用準備ができている。溶液を光から遮断し且つフリーザ内に保管する。

例 3

パドルコーティングにより、この溶液をサブストレートに付着させる。即ち、溶液をサブストレートに注ぎ、次にサブストレートの表面に拡散させる。サブストレートは2,3秒乃至1分間乾燥させる。次に、サブストレートを2分間以内ホットエアーガンの前におき、金前駆物質を分解させ且つ金前駆物質の分解により

生じた有機物質を吹き飛ばす。

この金層は良導電性と耐摩耗性を有する。

本発明の好適実施形態例は上述の例で示した。しかし、変形変更や他の実施形態例は当業者に自明であろう。更に、ここに示し且つ説明したものと等価な要素

で置換が可能であり且つ本発明のある特徴は、他の特徴とは別に使用可能である。その結果、例示した実施形態例は単なる例示に過ぎず、これに限定されるべきでなく別紙に添付の請求の範囲が本発明の範囲をよりよく示すものである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Search Application No
PCT/US 98/03551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C23C18/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ²	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9706 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 97-058047 XP002071718 & JP DB 306 645 A (CANON KK) see abstract</p> <p>DE 39 22 233 A (LINK GUENTER ;MORDIKE BARRY LESLIE (DE); BURCHARDS HANS DIETER (DE) 17 January 1991</p>	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>³ Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report	
16 July 1998	27/07/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Van Leeuwen, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l	Int'l Application No
	PCT/US 98/03551

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3922233 A	17-01-1991	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,
SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, M
W, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY
, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM
, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, E
S, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE
, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, M
X, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE
, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA,
UG, UZ, VN

(72)発明者 バーシン、クルディップ ケー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94043 マウンテン ビュー ティレラ
アベニュー 2778 アパートメント ナン
バー8
(72)発明者 ナラング、サブハッシュ シー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94303 パロアルト ガーランド ドライ
ブ 728